

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年6月23日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/056848 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 5/06, G11B 7/24, 7/26 (74) 代理人: 田中 大輔 (TANAKA, Daisuke); 〒1130033 東京都文京区本郷1丁目15番2号 第1三沢ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016097
- (22) 国際出願日: 2004年10月29日 (29.10.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-411718
2003年12月10日 (10.12.2003) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1038206 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小幡 智和 (OBATA, Tomokazu) [JP/JP]; 〒2591146 神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属工業株式会社 伊勢原工場内 Kanagawa (JP). 柳原 浩 (YANAGIHARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2591146 神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属工業株式会社 伊勢原工場内 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER ALLOY FOR REFLECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 反射膜用の銀合金

(57) Abstract: A silver alloy for a reflective film of an optical recording medium which comprises silver as the primary component thereof and at least one metallic element having a melting point lower than that of silver as a first additive element. The first additive element is preferably aluminum, indium, tin, bismuth, gallium, zinc, strontium, calcium or germanium. Preferably, the silver alloy further comprises, as a second additive element, at least one of platinum, gold, rhodium, iridium, ruthenium, palladium, lead, copper, manganese, silicon, nickel, chromium, cobalt, yttrium, iron, scandium, zirconium, titanium, niobium, molybdenum, tantalum, tungsten, hafnium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, thulium, ytterbium, magnesium and boron.

(57) 要約: 本発明は、銀を主成分とし、第1の添加元素として銀より低融点の金属元素を少なくとも1種含んでなる光記録媒体の反射膜用の銀合金である。本発明において、第1の添加元素は、アルミニウム、インジウム、錫、ビスマス、ガリウム、亜鉛、ストロンチウム、カルシウム、ゲルマニウムが好ましい。また、本発明では、更に、第2の添加元素として、白金、金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、鉛、銅、マンガン、シリコン、ニッケル、クロム、コバルト、イットリウム、鉄、スカンジウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、ハフニウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、マグネシウム、ホウ素の少なくとも1種を含むものが好ましい。

WO 2005/056848 A1

明 細 書

反射膜用の銀合金

技術分野

- [0001] 本発明は、光記録媒体、ディスプレイ等に設けられる反射膜の構成材料として好適な銀合金に関する。特に、長期の使用においても反射率を維持することができる反射膜用の銀合金に関する。

背景技術

- [0002] 銀は、光記録媒体、ディスプレイ等で使用される反射膜の材料として最も好ましい材料とされている。銀は反射率が高い上に、同じく高反射率を有する金よりも安価であることによる。特に、光記録媒体の分野では、追記・書換型の媒体(CD-R/RW、DVD-R/RW/RAM)へ推移するに伴いより高反射率の材料の適用が求められている。これは、追記・書換型媒体の記録層の構成材料として有機色素材料が広く用いられるようになっており、有機色素材料ではレーザーの減衰が大きくなるため、反射膜の反射率を向上させることによりこの減衰を補足しようとすることによる。
- [0003] 一方、銀は耐食性に乏しく、腐食により黒色に変色して反射率を低下させるという問題がある。この反射膜の腐食の要因としては、その適用される装置により異なるが、例えば、光記録媒体の記録層で適用される有機色素材料に対しては耐食性が悪く、長期間の使用により反射率の低下がみられる。また、ディスプレイの反射膜では、大気中の湿度等により反射膜の腐食が発生するおそれがある。
- [0004] また、銀からなる反射膜には熱による反射率の劣化の問題がある。この加熱による反射率低下の機構は定かではないが、銀薄膜を加熱した場合、薄膜の局所的な凝集が生じ、下地層が露出するという現象が生じることが確認されている。従って、光記録媒体、プラズマディスプレイ等の反射膜には加熱を受ける可能性があるために、耐熱性も要求される。
- [0005] 以上のような反射膜の反射率低下の問題に対応すべく、従来から、反射率を確保しつつ耐食性、耐熱性を向上させた反射膜用銀合金の開発が行われている。これらの多くは銀を主成分として、これに種々の添加元素を1種又は2種以上添加するもの

であり、例えば、銀に0.5〜4.9原子%のパラジウムを添加したもの等が開示されている。そして、これらの銀合金は、耐食性が良好で使用環境下でも反射率を維持することができ、反射膜に好適であるとしている(この先行技術の詳細については、特許文献1を参照)。

[0006] 特許文献1:特開2000-109943号公報

[0007] 上記銀合金については、耐食性、耐熱性について一応の改善はみられる。しかしながら、これらの銀合金であっても使用環境下で全く劣化しないという訳ではない。そして、反射率の低下についてもこれを完全に保証するものではなく、より高い次元で反射率を維持できる材料が求められる。

[0008] また、光記録装置の分野では、現在のところ記録用光源として赤色の半導体レーザー(波長650nm)が適用されているが、最近になって青色レーザー(波長405nm)の実用化の見通しが立ってきている。この青色レーザーを適用すると、現在の光記録装置の5〜6倍の記憶容量が確保できることから、次世代の光記録装置は青色レーザーを適用したものが主流になると考えられている。ここで、本発明者等によれば、反射膜の反射率は、入射レーザー光の波長により異なることが確認されており、特に短波長のレーザー照射に対しては腐食の有無に関わらず反射率が低下し、腐食による反射率低下の幅も長波長レーザー照射の場合より大きくなることが多いことが確認されている。従って、今後の記録用光源の推移に対応可能な記録媒体を製造する為には、短波長域のレーザー照射に対しても高反射率を有し、更に実用的範囲内で反射率を維持できる材料の開発が望まれる。

[0009] 本発明は以上のような背景の下になされたものであり、光記録媒体等の反射膜を構成する銀合金であって、長期の使用によっても反射率を低下させることなく機能することのできる材料を提供することを目的とする。また、短波長のレーザー光に対しても高い反射率を有する材料を提供する。

発明の開示

[0010] かかる課題を解決すべく、本発明者等は従来技術と同様、銀を主体としつつ、好適な添加元素の選定を行った。その結果、添加元素として銀よりも低融点の金属元素の添加により、反射率維持の効果があり、耐熱性、耐湿性又は耐硫化性の向上に有

用であることを見出し、本発明に想到するに至った。

[0011] 本発明は、銀を主成分とし、第1の添加元素として銀より低融点の金属元素を少なくとも1種含んでなる光記録媒体の反射膜用の銀合金である。

[0012] ここで、第1添加元素である銀より低融点の金属元素としては、薄膜の特性のいずれを重視するかによる。本発明者等によれば、銀からなる薄膜の性能向上に有用な低融点金属元素としては、アルミニウム、インジウム、錫、ビスマス、ガリウム、亜鉛、ストロンチウム、カルシウム、ゲルマニウムであるが、これらのうち、アルミニウム、インジウム、錫は薄膜の耐硫化性の向上に特に有用である。一方、ビスマス、ガリウム、亜鉛、ストロンチウム、カルシウム、ゲルマニウムは、耐熱性、耐湿性の向上に有用である。そこで、これらの金属元素を少なくとも1つ含有させることで高反射率の銀薄膜とすることができる。

[0013] そして、本発明者等の検討によれば、上記で第1の添加元素として挙げられる低融点の金属元素の中でもガリウムを添加した銀合金において、反射膜に要求される諸特性を特に高い次元で保持することが確認されている。この銀-ガリウム合金は、光記録媒体用の反射層にのみならず、ディスプレイ用の反射膜にも好適である。

[0014] 更に、本発明においては、第2の添加元素として、白金、金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、鉛、銅、マンガン、シリコン、ニッケル、クロム、コバルト、イットリウム、鉄、スカンジウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、ハフニウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、マグネシウム、ホウ素の少なくとも1種を添加したものが好ましい。これらの元素は、第1の添加元素とともに、耐硫化性、耐湿性、耐熱性を改良する作用を有し、第1の添加元素と複合的に作用する。

[0015] 特に、第2の添加元素として白金、パラジウム、ツリウム、ジスプロシウムを添加する銀合金は、加湿環境中において薄膜材料中で発生する凝集現象を有効に抑制することができ、好ましい合金である。

[0016] そして、添加元素濃度、即ち、第1の添加元素の濃度と第2の添加元素の濃度との合計は、0.01〜5.0原子%とするのが好ましい。0.01原子%未満の添加量では、

反射率維持の効果がなく、また、添加元素濃度が5.0原子%を超えると、使用環境、入射レーザー光の波長によっては反射率の低下が大きくなり反射率の保証ができなくなるからである。そして、特に好ましい濃度は0.01〜1.5原子%である。この範囲では、使用環境、レーザー光波長によらず反射率をより高い次元で維持することができるからである。

[0017] 以上説明した本発明に係る反射膜材料としての銀合金は、溶解鑄造法、焼結法により製造可能である。溶解鑄造法による製造においては特段に困難な点はなく、各原料を秤量し、熔融混合して鑄造する一般的な方法により製造可能である。また、焼結法による製造においても、特に困難な点はなく、各原料を秤量し、焼結する一般的な方法により製造可能である。

[0018] 本発明に係る銀合金は、反射膜として好ましい特性を有し、使用過程において反射率の低下が抑制されている。また、後述のように、短波長のレーザー光照射下においても、従来の反射膜用材料よりも良好な反射率及びその維持を示す。そして、上記のように光記録媒体の反射膜の製造においてはスパッタリング法が一般に適用されている。従って、本発明に係る銀合金からなるスパッタリングターゲットは好ましい特性を有する反射膜を備える光記録媒体、ディスプレイ等を製造することができる。

[0019] 以上説明したように、本発明によれば、長期使用によっても反射率の低下の少ない反射膜を製造することができ、これにより光記録媒体、ディスプレイ等反射膜を適用する各種装置の寿命を長期化できる。また、本発明に係る銀合金は、短波長のレーザー光照射下においても、従来の反射膜用材料よりも良好な反射率及びその維持を示す。従って、今後の主流となるであろう短波長レーザーを光源とする光記録装置用の記録媒体にも対応可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。ここでは、Agを主要成分とする2元系、3元系の各種の組成の銀合金を製造し、これからターゲットを製造してスパッタリング法にて薄膜を形成した。そして、この薄膜について種々の環境下での腐食試験(加速試験)を行い、腐食試験後の反射率の変化について検討した。

[0021] 銀合金の製造は、各金属を所定濃度になるように秤量し、高周波溶解炉中で熔融

させて混合して合金とする。そして、これを鋳型に鋳込んで凝固させインゴットとし、これを鍛造、圧延、熱処理した後、成形してスパッタリングターゲットとした。

[0022] 薄膜の製造は、基板(ホウ珪酸ガラス)及びターゲットをスパッタリング装置に設置し、装置内を 5.0×10^{-3} Paまで真空に引いた後、アルゴンガスを 5.0×10^{-1} Paまで導入した。スパッタリング条件は、直流4kWで8秒間の成膜を行ない、膜厚を1200 Åとした。尚、膜厚分布は $\pm 10\%$ 以内であった。

[0023] 製造した薄膜は、まず、耐熱性、耐湿性について評価した。これらの特性評価は、薄膜を環境中に暴露し、分光光度計にて波長を変化させつつ試験後の薄膜の反射率を測定することにより行い、成膜直後の銀の各波長における反射率を基準としてその変化を検討することにより行った。

[0024] 薄膜の耐熱性を検討するための加熱試験は、薄膜をホットプレート上に載置し、大気中で250℃で1時間加熱し、加熱後の反射率を評価した。薄膜の耐湿性を検討するための加湿試験は、薄膜を温度100℃、湿度100%の雰囲気中に暴露し、加湿後の反射率を評価した。暴露時間は24時間(加湿試験I)、100時間(加湿試験II)の2種類で行った。この腐食試験の結果を表1～表3に示す。これらの表で示す反射率は、成膜直後の銀の反射率を100とした相対値である。また、各測定値は、波長400 nm、550nm、650nm(各々、青色、黄色、赤色レーザーの波長に相当する。)における反射率である。尚、表中には比較のため純銀からなるターゲットから製造した薄膜についての試験結果も示している。

[0025] [表1]

入射光波長：400nm

試料組成 (at%)	反射率			
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験Ⅰ	加湿試験Ⅱ
Ag-3.9Al	80.6	52.1	68.0	68.1
Ag-0.9In	92.4	62.3	63.2	52.8
Ag-0.9Sn	88.5	80.6	58.5	31.4
Ag-1.4Sr	90.8	84.1	86.4	81.6
Ag-2.6Ca	87.1	61.6	80.8	77.2
Ag-0.5Al-0.5In	97.9	56.1	90.6	89.9
Ag-0.5In-0.4Sm	104.3	91.1	80.7	35.7
Ag-0.5In-0.8Cu	101.1	89.9	87.4	70.7
Ag-0.5In-0.5Bi	94.4	71.4	80.4	51.6
Ag-0.5In-0.5Ge	94.7	90.1	88.1	84.0
Ag-0.5Sn-0.4Cu	92.1	89.1	79.5	63.2
Ag(比較)	100.0	30.5	45.9	37.5

[0026] [表2]

入射光波長 : 550nm

試料組成 (at%)	反射率			
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験Ⅰ	加湿試験Ⅱ
Ag-3.9Al	90.4	68.7	90.1	93.2
Ag-0.9In	96.5	76.0	85.3	76.2
Ag-0.9Sn	97.7	93.8	88.3	69.3
Ag-1.4Sr	99.4	94.7	97.6	96.2
Ag-2.6Ca	98.2	82.5	97.4	92.7
Ag-0.5Al-0.5In	98.8	73.8	95.0	95.6
Ag-0.5In-0.4Sm	99.7	92.8	85.5	40.5
Ag-0.5In-0.8Cu	100.0	92.8	85.8	69.7
Ag-0.5In-0.5Bi	98.9	80.6	89.3	62.0
Ag-0.5In-0.5Ge	97.3	95.1	92.5	89.4
Ag-0.5Sn-0.4Cu	98.7	97.7	89.1	75.1
Ag(比較)	100.0	52.5	78.4	67.8

[0027] [表3]

入射光波長：650nm

試料組成 (at%)	反射率			
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験Ⅰ	加湿試験Ⅱ
Ag-3.9Al	95.2	84.3	95.4	95.1
Ag-0.9In	97.4	79.6	85.8	81.0
Ag-0.9Sn	98.7	96.2	93.1	80.5
Ag-1.4Sr	100.0	95.9	98.1	96.6
Ag-2.6Ca	98.5	88.2	98.1	93.3
Ag-0.5Al-0.5In	98.8	76.0	95.6	96.1
Ag-0.5In-0.4Sm	99.1	92.9	86.8	42.0
Ag-0.5In-0.8Cu	99.9	92.3	86.0	71.3
Ag-0.5In-0.5Bi	99.3	81.5	89.9	63.7
Ag-0.5In-0.5Ge	98.3	97.0	95.0	92.4
Ag-0.5Sn-0.4Cu	99.3	98.6	89.3	75.4
Ag(比較)	100.0	60.5	86.0	78.6

[0028] この結果から、本実施例に係る銀合金により製造される薄膜は、反射率の値をみると銀よりも高い値を示し、耐熱性、耐湿性の改良効果が確認された。また、全体的な傾向として、入射光波長が短くなると反射率の低下がみられる。

[0029] 次に、第1の添加元素としてガリウムを添加した種々の銀合金からなるターゲットを製造し、これから銀合金薄膜(1200 Å)を製造してその特性を評価した。ターゲットの製造工程及び薄膜製造の際のスパッタ条件は上記と同様である。そして、上記と同様の加熱試験と、薄膜を温度80℃、湿度85%の雰囲気中に24時間暴露する加湿試験(加湿試験Ⅲ)の2種類を行った。表4～6はその結果を示す。

[0030] [表4]

入射光波長：400nm

試料組成 (at%)	反射率		
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験Ⅲ
Ag-0.3Ga	98.0	44.1	98.1
Ag-0.5Ga	95.6	51.5	96.3
Ag-0.8Ga	95.3	69.8	96.1
Ag-1.5Ga	91.0	84.2	91.0
Ag-2.0Ga	85.4	79.0	81.5
Ag-0.8Ga-0.5Zn	83.2	75.8	76.9
Ag-0.2Ga-0.2Cu	94.7	63.6	80.6
Ag-0.5Ga-0.3Cu	90.1	78.9	88.2
Ag-1.0Ga-0.5Cu	88.3	63.7	81.4
Ag-0.25Ga-0.25Sn	88.9	76.1	81.5
Ag-0.5Ga-0.5Sn	90.4	77.6	88.6
Ag-0.2Ga-0.3Pd	91.1	78.6	90.3
Ag-0.5Ga-0.5Pd	88.6	88.3	83.6
Ag-1.0Ga-0.5Pd	84.7	65.2	87.9
Ag-0.5Ga-0.5In	94.3	79.4	94.0
Ag-0.2Ga-0.2In	93.6	60.9	94.2
Ag-1.2Ga-0.2In	92.4	85.1	91.5
Ag-0.6Ga-0.2In	92.7	67.8	91.1
Ag(比較)	100.0	30.5	79.8

[0031] [表5]

入射光波長：550nm

試料組成 (at%)	反射率		
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験Ⅲ
Ag-0.3Ga	98.6	67.3	100.3
Ag-0.5Ga	97.7	73.0	99.5
Ag-0.8Ga	98.1	81.8	99.8
Ag-1.5Ga	97.0	94.8	98.5
Ag-2.0Ga	95.8	93.9	96.2
Ag-0.8Ga-0.5Zn	92.8	90.0	85.6
Ag-0.2Ga-0.2Cu	96.9	77.6	96.0
Ag-0.5Ga-0.3Cu	97.2	93.8	88.3
Ag-1.0Ga-0.5Cu	94.6	82.6	91.8
Ag-0.25Ga-0.25Sn	97.7	94.6	96.9
Ag-0.5Ga-0.5Sn	97.3	95.0	98.2
Ag-0.2Ga-0.3Pd	98.1	95.6	94.1
Ag-0.5Ga-0.5Pd	97.0	91.4	94.3
Ag-1.0Ga-0.5Pd	93.8	85.8	99.3
Ag-0.5Ga-0.5In	97.5	88.9	98.7
Ag-0.2Ga-0.2In	97.8	72.6	99.1
Ag-1.2Ga-0.2In	95.6	90.6	93.9
Ag-0.6Ga-0.2In	97.6	83.8	98.2
Ag(比較)	100.0	52.5	92.3

[0032] [表6]

入射光波長：650nm

試料組成 (at%)	反射率		
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験Ⅲ
Ag-0.3Ga	98.8	76.9	100.6
Ag-0.5Ga	98.1	80.9	99.8
Ag-0.8Ga	98.4	85.6	100.2
Ag-1.5Ga	97.7	96.3	99.2
Ag-2.0Ga	96.7	95.8	97.9
Ag-0.8Ga-0.5Zn	95.5	93.6	96.6
Ag-0.2Ga-0.2Cu	99.2	80.4	84.6
Ag-0.5Ga-0.3Cu	97.9	94.8	97.8
Ag-1.0Ga-0.5Cu	95.9	90.4	91.3
Ag-0.25Ga-0.25Sn	98.5	92.6	94.1
Ag-0.5Ga-0.5Sn	98.4	95.8	98.3
Ag-0.2Ga-0.3Pd	99.4	95.3	98.0
Ag-0.5Ga-0.5Pd	98.0	91.1	93.9
Ag-1.0Ga-0.5Pd	96.8	92.3	95.2
Ag-0.5Ga-0.5In	97.7	90.3	99.3
Ag-0.2Ga-0.2In	98.2	75.8	99.6
Ag-1.2Ga-0.2In	97.0	95.8	96.5
Ag-0.6Ga-0.2In	97.9	88.0	98.9
Ag(比較)	100.0	60.5	94.5

[0033] 表4～6から、ガリウムを第1添加元素とした銀合金薄膜でも、上記と同様に耐熱性、耐湿性が改良されることがわかる。そして、これら銀-ガリウム系合金薄膜は、特に反射率維持の効果が高く、とりわけ短波長の入射光に対しても反射率維持の効果が良好に見られる。この点、ディスプレイの反射膜においては入射光波長によらずに反射率が均一であることが求められるところ、銀-ガリウム系合金薄膜はこのような用途

にも有用であることが確認できた。

[0034] 次に、製造した薄膜の一部について、耐硫化性を評価すべく硫化試験を行って試験後の反射率を評価した。硫化試験は、薄膜を0.01%硫化ナトリウム水溶液(温度25℃)に1時間浸漬した。その結果を表7に示すがこの試験結果から、全ての波長域において、本実施形態に係る合金薄膜は耐硫化性が向上する傾向があることが確認できた。

[0035] [表7]

試料組成 (at%)	反 射 率					
	400nm		550nm		650nm	
	蒸着直後	試験後	蒸着直後	試験後	蒸着直後	試験後
Ag-0.9In	92.4	65.0	96.5	81.6	97.4	86.8
Ag-0.9Sn	88.5	36.3	97.7	55.9	98.7	67.4
Ag-3.9Al	80.6	33.3	90.4	51.1	95.2	60.6
Ag-0.2Ga-0.2Cu	94.7	32.0	96.9	45.3	99.2	59.3
Ag-0.5Ga-0.3Cu	90.1	50.4	97.2	63.8	97.9	73.0
Ag-1.0Ga-0.5Cu	88.3	30.0	94.6	64.7	95.9	78.1
Ag-0.2Ga-0.3Pd	91.1	50.0	98.1	65.9	99.4	73.6
Ag-0.5Ga-0.5Pd	88.6	52.8	97.0	74.1	98.0	80.4
Ag-1.0Ga-0.5Pd	84.7	64.0	93.8	78.1	96.8	82.6
Ag-0.5Ga-0.5In	94.3	46.8	97.5	64.6	97.7	75.0
Ag-0.2Ga-0.2In	93.6	28.9	97.8	43.1	98.2	57.6
Ag-1.2Ga-0.2In	92.4	40.0	95.6	62.6	97.0	74.9
Ag-0.6Ga-0.2In	92.7	31.4	97.6	46.6	97.9	60.6
Ag-0.5In-0.4Sm	104.3	52.4	99.7	68.0	99.1	76.7
Ag-0.5In-0.5Cu	101.1	55.6	100.0	74.5	99.9	81.2
Ag-0.5Al-0.5In	97.9	37.3	98.8	50.5	98.8	63.5
Ag-0.5In-0.5Bi	94.4	37.6	98.9	56.8	99.3	69.0
Ag-0.5In-0.5Ge	94.7	47.2	97.3	65.3	98.3	74.9
Ag-0.5Zn-1.7Cu	95.6	38.7	98.1	54.7	98.4	68.1
Ag(比較)	100.0	20.2	100.0	25.5	100.0	43.7

[0036] 更に、本実施形態で製造した銀-ガリウム系銀合金からなるスパッタリングターゲットを用いてDVD-R媒体を製造し、光記録媒体の反射膜としての特性を評価した。この試験では、プリフォーマット・パターンが形成されているスタンパを備える射出成形機により製造したポリカーボネート基板(直径120mm、板厚0.6mm、グルーブ深さ $0.17\mu\text{m}$ 、グルーブ幅 $0.3\mu\text{m}$ 、グルーブピッチ $0.74\mu\text{m}$)を基板として用いた。そして、この基板の上面に含金属アゾ系記録用インクをスピコートで塗布して乾燥後、本実施形態で製造したスパッタリングターゲットにより反射膜を膜厚1200Åで形成した。そして、この基板に、基板と同一寸法のポリカーボネート基板を紫外線硬化樹脂を用いて接合し、DVD-R媒体を製造した。

[0037] そして、製造したDVD-R媒体について光ディスク評価装置(パルステック工業製光ディスク評価装置ODU1000)にかけて、製造後の初期状態におけるジッター値、PIエラー(PI8エラー)、POエラーを測定し、それらがDVD規格の範囲内にあることを確認した。確認後、DVD-R媒体を温度80℃、相対湿度85%の環境中に暴露する加速環境試験を行い、加速環境試験後のDVD-R媒体について評価装置による各値の測定を行った。

[0038] 図1-図4は、この試験で測定された、加湿時間とジッター値、PIエラー、PI8エラー値、POエラーとの関係を示すものである。これらの図には、純銀を反射膜としたDVD-R媒体、及び、市販のDVD-R媒体について同様の試験を行なったときの結果も併せて示した。

[0039] これらの図からわかるように、本実施形態に係る銀-ガリウム系銀合金から成る反射膜を備える記録媒体は、長時間の加湿後であっても各値が規格をクリアしており、長期安定性を有することが確認された。これに対し、純銀反射膜を備える記録媒体では、150時間の加湿で記録装置に認識されなくなり使用不可となった。また、市販品についてもジッター値が規格を超えており、また、エラー値は規格をクリアすることはできないものの本実施形態に係る記録媒体より特性が劣ることが確認された。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]本実施形態に係る反射膜を備えるDVD-R媒体について行なった加速環境試験の結果(ジッター値)を示す図。

[図2]本実施形態に係る反射膜を備えるDVD-R媒体について行なった加速環境試験の結果(PIエラー値)を示す図。

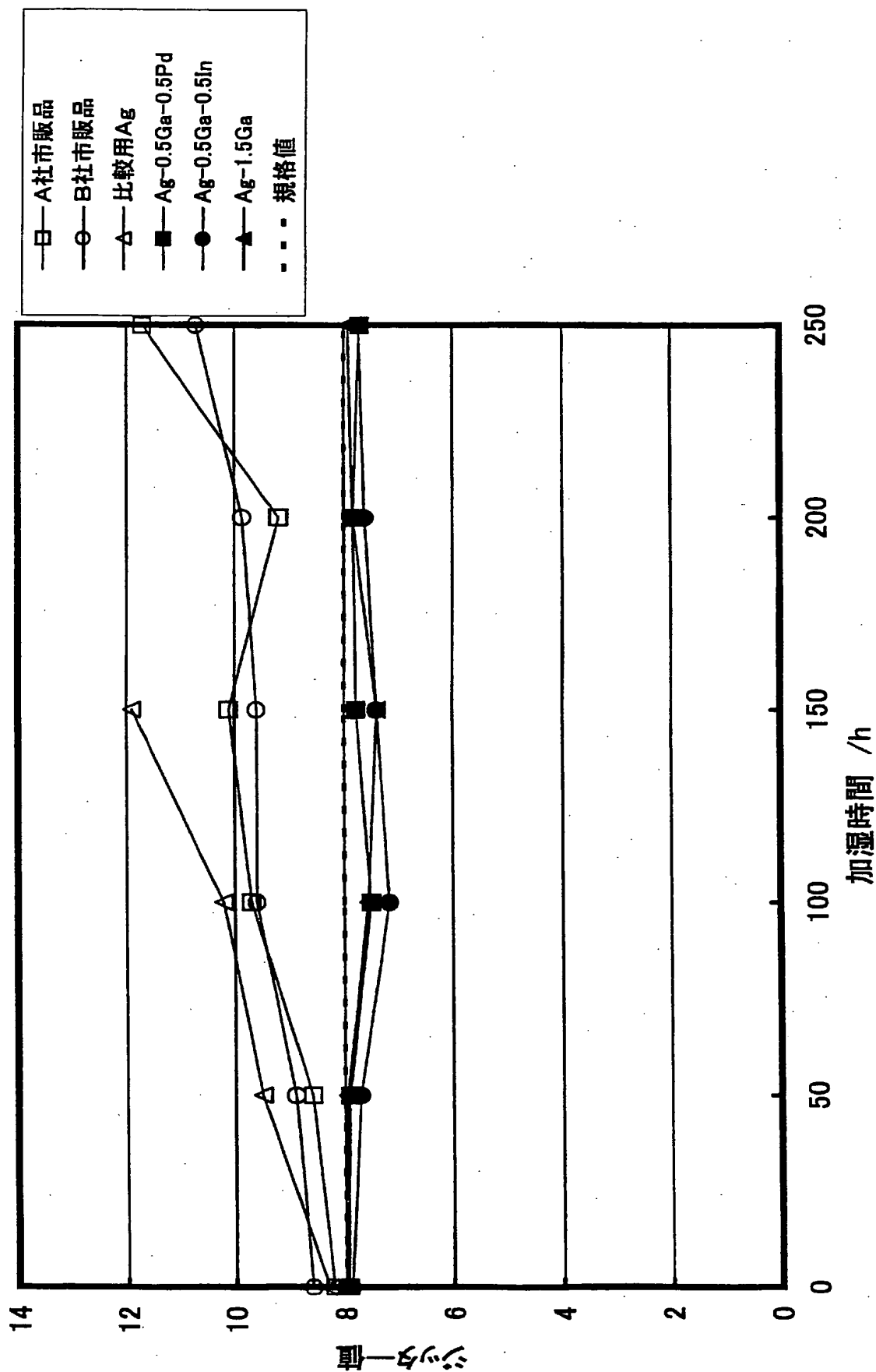
[図3]本実施形態に係る反射膜を備えるDVD-R媒体について行なった加速環境試験の結果(PI8エラー値)を示す図。

[図4]本実施形態に係る反射膜を備えるDVD-R媒体について行なった加速環境試験の結果(POエラー値)を示す図。

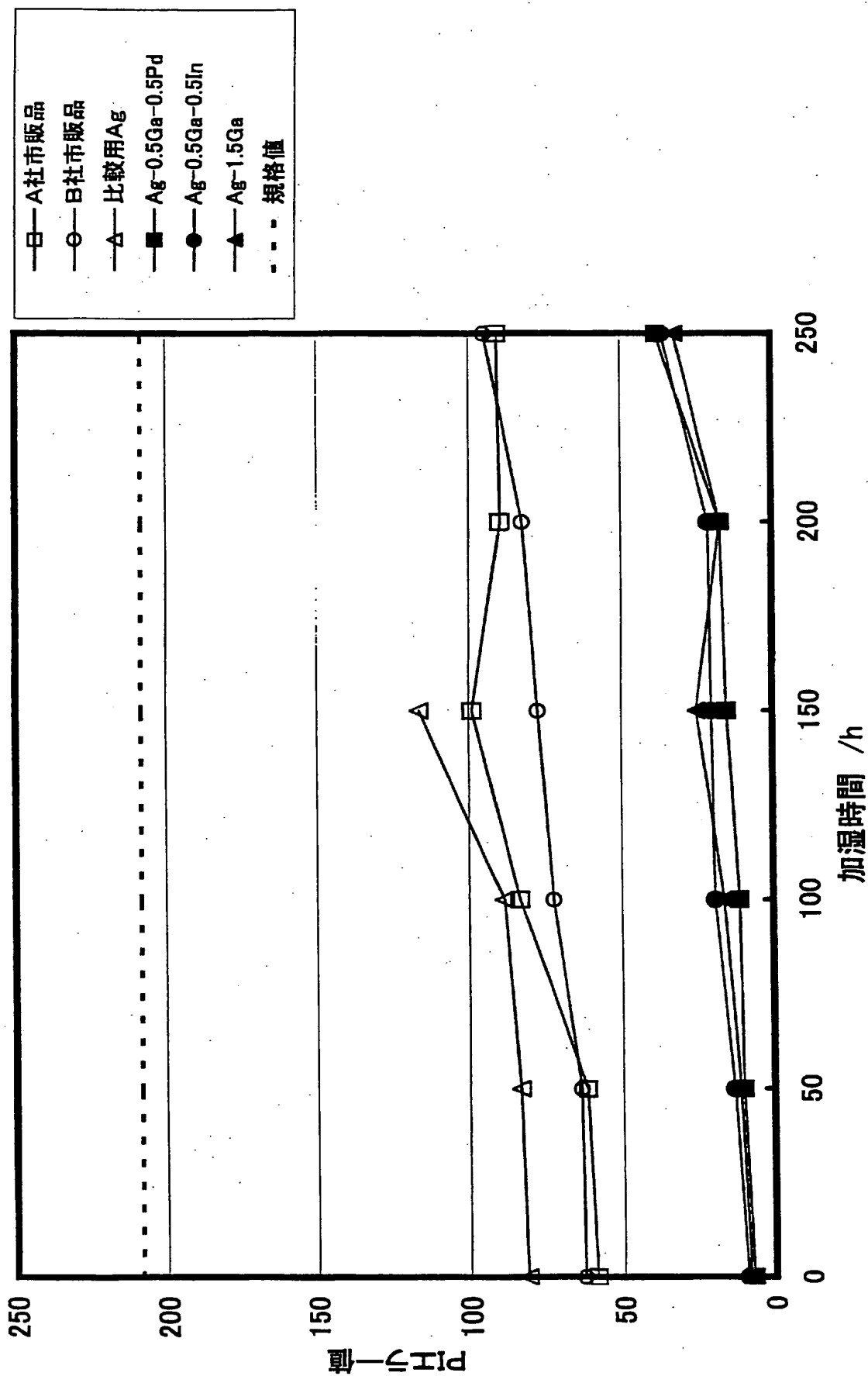
請求の範囲

- [1] 銀を主成分とし、第1の添加元素として銀より低融点の金属元素を少なくとも1種含んでなる反射膜用の銀合金。
- [2] 第1の添加元素は、アルミニウム、インジウム、錫の少なくともいずれかよりなる請求項1記載の反射膜用の銀合金。
- [3] 第1の添加元素は、ビスマス、ガリウム、亜鉛、ストロンチウム、カルシウム、ゲルマニウムの少なくともいずれかよりなる請求項1記載の反射膜用の銀合金。
- [4] 第1の添加元素は、ガリウムである請求項3記載の反射膜用の銀合金。
- [5] 更に、第2の添加元素として、白金、金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、鉛、銅、マンガン、シリコン、ニッケル、クロム、コバルト、イットリウム、鉄、スカンジウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、ハフニウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、イッテルビウム、マグネシウム、ホウ素の少なくとも1種を添加する請求項1～請求項4のいずれか1項記載の反射膜用の銀合金。
- [6] 第2の添加元素は、白金、パラジウム、ツリウム、ジスプロシウムの少なくとも1種である請求項5記載の反射膜用の銀合金。
- [7] 添加元素濃度の合計が、0.01～5.0原子%である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の反射膜用の銀合金。
- [8] 添加元素濃度の合計が、0.01～1.5原子%である請求項7記載の反射膜用の銀合金。
- [9] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の銀合金からなるスパッタリングターゲット。

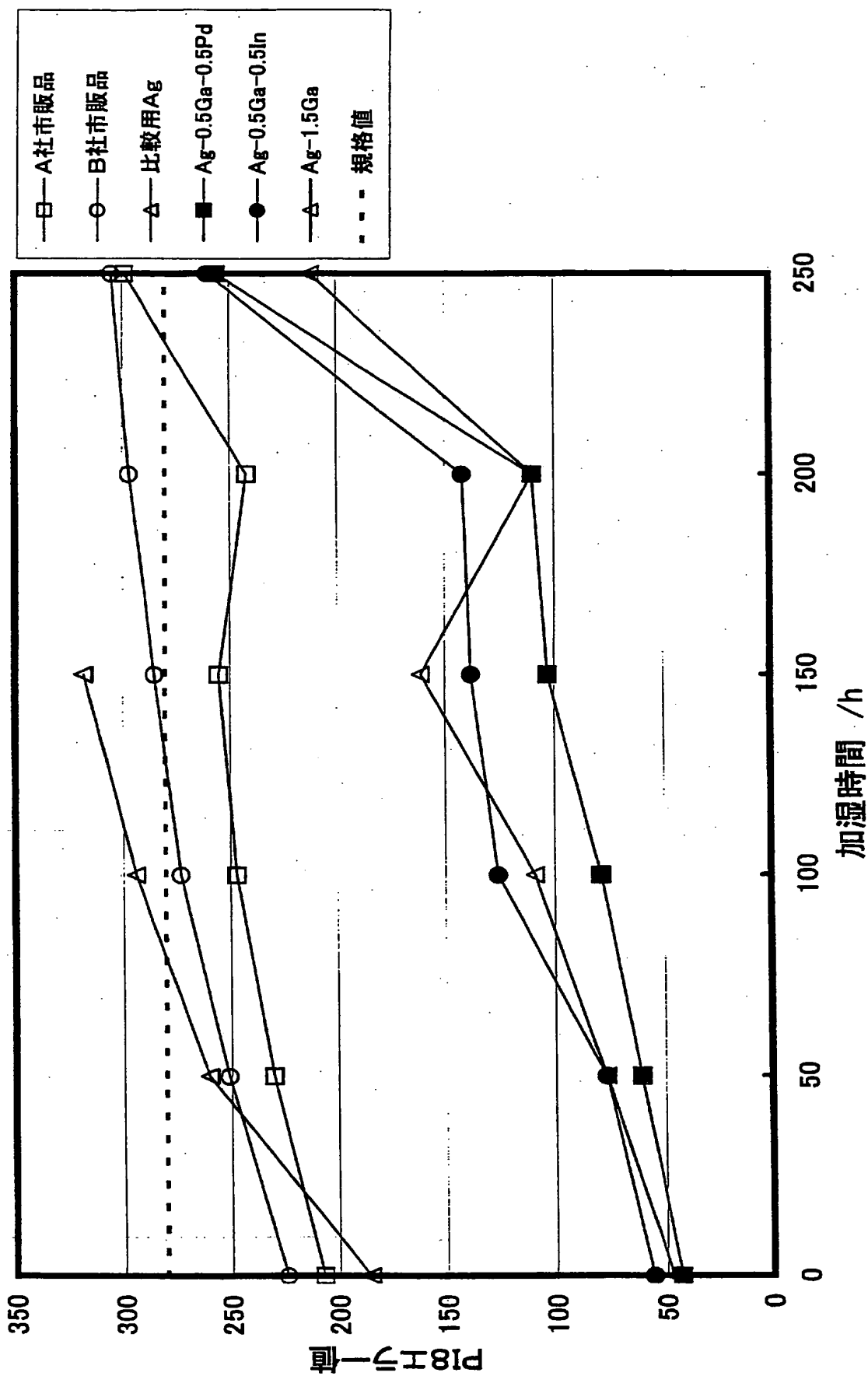
[図1]



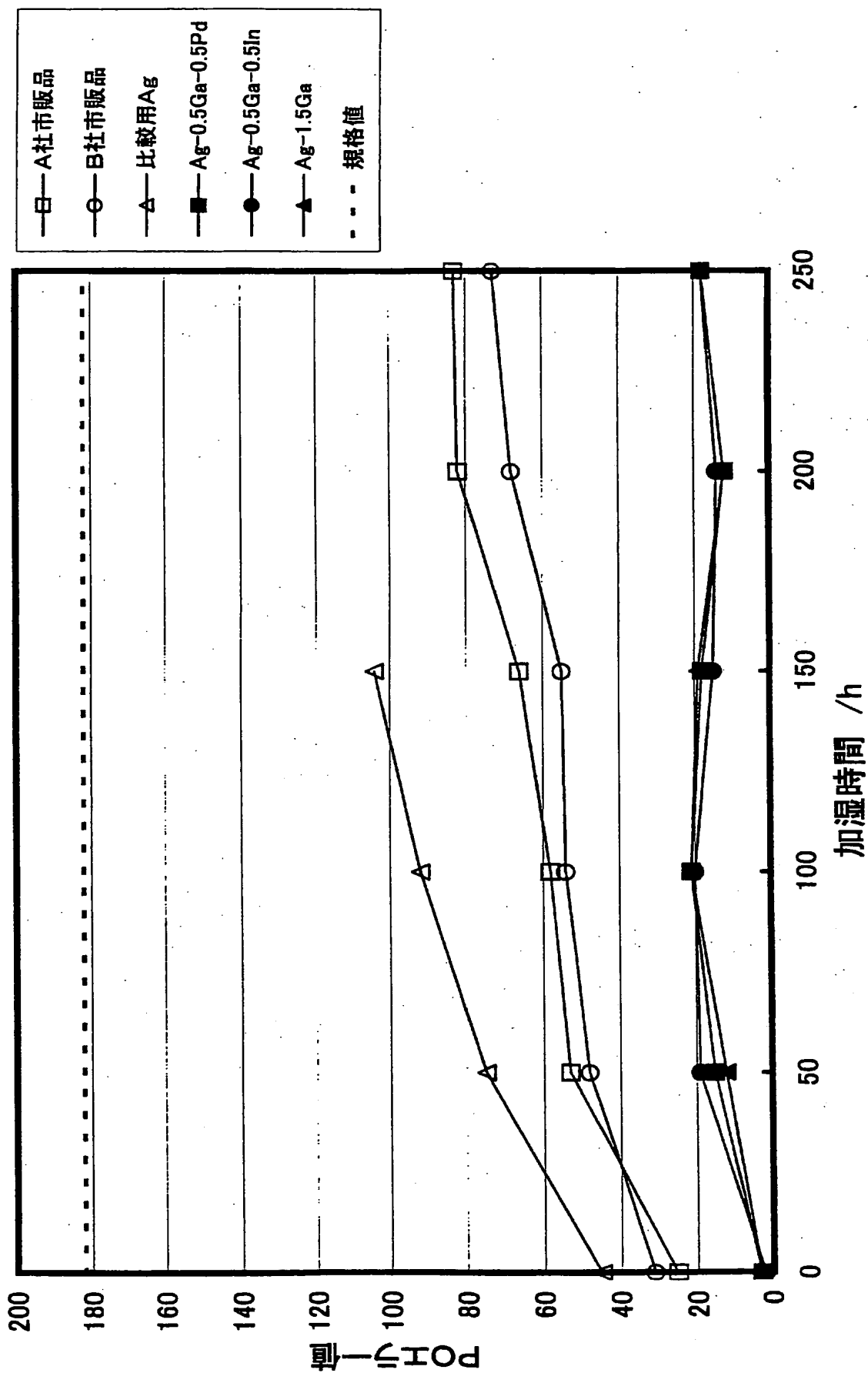
[図2]



[図3]



[図4]



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C 5/06 G11B 7/24 G11B 7/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C 5/06 G11B 7/24 G11B 7/26 G02F 1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-126315 A (日本ビクター株式会社) 2001. 05. 11, 【特許請求の範囲】 , 【0033】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2002-319185 A (住友金属鉱山株式会社) 2002. 10. 31, 【特許請求の範囲】 , 【0018】 - 【0019】 (ファミリーなし)	1, 3, 5-7, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 01. 2005

国際調査報告の発送日

02. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-332568 A (石福金属興業株式会社) 2002. 11. 22, 【特許請求の範囲】，【0024】－【0027】 (ファミリーなし)	1, 3-7, 9
X	JP 2003-160859 A (三菱マテリアル株式会社) 2003. 06. 06, 【特許請求の範囲】，【0013】 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 7, 9
X	JP 2003-293055 A (住友金属鉱山株式会社) 2003. 10. 15, 【特許請求の範囲】，【0040】 (ファミリーなし)	1, 3, 5-9
PX	JP 2004-131747 A (住友金属鉱山株式会社) 2004. 04. 30, 【特許請求の範囲】，【0031】 (ファミリーなし)	1-3, 5-9

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページに続く)

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

<発明の単一性について>

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

そこで、請求の範囲1-9に共通する技術事項である「銀を主成分とし、第1の添加元素として銀より低融点の金属元素を少なくとも1種含んでなる反射膜用の銀合金」が、「特別な技術的特徴」となり得るか検討すると、先行技術文献であるJP 2002-235130 A (住友金属鉱山株式会社) 2002.08.23の【請求項1】及び【表1】に亜鉛を含む銀合金が、JP 2002-319185 A (住友金属鉱山株式会社) 2002.10.31の【請求項1】及び【表2】にカルシウム等を含む銀合金が記載されており、新規な特徴ではないから「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1-9に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」は存在せず、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数について検討すると、

- ・請求の範囲1、それを引用する請求の範囲5、7及び9、請求の範囲1を引用している請求の範囲5または7を引用する請求の範囲6及び8
 - ・請求の範囲2、それを引用する請求の範囲5、7及び9、請求の範囲2を引用している請求の範囲5または7を引用する請求の範囲6及び8
 - ・請求の範囲3、それを引用する請求の範囲4、5、7及び9、請求の範囲3を引用している請求の範囲5または7を引用する請求の範囲6及び8
- に区分される少なくとも3つの発明が記載されていると認める。

<調査の対象について>

請求の範囲1-9は、非常に多数の合金を包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた合金のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、Ag-Al, Ag-In, Ag-Sn, Ag-Sr, Ag-Ca, Ag-Ga二元系合金、Ag-Al-In, Ag-In-Bi, Ag-In-Ge, Ag-Ga-Zn, Ag-Ga-Sn, Ag-Ga-In, Ag-In-Sm, Ag-In-Cu, Ag-Sn-Cu, Ag-Ga-Cu, Ag-Ga-Pd, Ag-Zn-Cu三元系合金について行った。